



TITLE:

電子部品用金属化合物のX線発光・ 吸収分光による研究(Abstract_要 旨)

AUTHOR(S):

上原, 康

CITATION:

上原, 康. 電子部品用金属化合物のX線発光・吸収分光による研究. 京都大学, 2018, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2018-03-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r13177>

RIGHT:

第4章 Fig.4-1: AIP Pubulishing LLC License No.4192531128994, 同 Fig.4-2: AIP Pubulishing LLC License No.4192540250292

京都大学	博士（工学）	氏名	上 原 康
論文題目	電子部品用金属化合物の X 線発光・吸収分光による研究		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、元素の蛍光 X 線スペクトルが、その元素が置かれた状況すなわち化学結合状態に対して、どのように、どの程度変化するかを実験的に明らかにし、蛍光 X 線スペクトルによる化学結合状態解析の可能性と限界を明確化することを目的とし、X 線吸収スペクトルの利用も交え、電子部品の中で用いられている元素、或いは用いられ始めた元素を対象に行った実験検証の結果がまとめられており、全 7 章からなっている。序章に続く前半の 3 章は硬 X 線の範ちゅうに入る分光実験で、元素周期律表で第 6 周期に分類される 5 つの元素の L 殻吸収スペクトルおよび L 系列蛍光 X 線の放射光を用いた閾値分光の結果について述べられている。また後半の 2 章は、軟 X 線の範ちゅうに入る 3d 遷移金属元素の L 系列蛍光 X 線に関して述べられており、いくつかの酸化物試料に対する放射光単色励起と電子線励起の比較から、化学結合状態解析への適用性と限界を明らかにしている。</p> <p>序章は、本論文の歴史的位置づけと科学技術上の位置づけについて述べられている。</p> <p>第 1 章は、2000 年代前半に半導体ゲート絶縁膜として開発が進められたハフニウム酸化物に関し、実用レベルとなる 10 nm 厚の薄膜試料で、Hf-L 吸収分光および発光分光により膜の結晶性やハフニウム原子周りの配位状態について得られた知見について述べられている。シリコンを添加した HfSiO_x 薄膜は、Hf-L₃ 吸収端スペクトルの EXAFS 解析により、700℃の熱処理後も完全に非晶質であるが、Hf-L₁ 吸収端 XANES のスペクトル形状から正方晶の HfSiO₄ に近い対称性を有すると考えられることを示した。更に、Hf-L₁ 吸収端近傍の単色 X 線で励起した Hf-L 蛍光 X 線について、HfO_x 薄膜と HfSiO_x 薄膜の一致度と相違点を明らかにし、S/N 比の良いスペクトルを得ることで指紋法的に状態解析に利用できることを示した。</p> <p>第 2 章では、タンタルとタングステンの化合物、第 3 章では鉛とビスマスの酸化物について、第 1 章と同様のアプローチにて実験検証された結果が述べられている。Ta は単体や酸化物或いは窒化物の薄膜として高集積半導体に用いられており、W も Si との相性が良いことから単体やシリサイドの形で半導体に用いられる他、高融点であることを利用した電極材料としても用いられている。Pb と Bi の酸化物は電池やセラミクス電子部品の中で重要な役割を担っている。X 線吸収分光に関し、Ta と W では、EXAFS 解析に一般的に用いられる L₃ 吸収端よりも、より絶対吸収強度が弱い L₁ 吸収端の方が化学結合状態によって敏感に変化し、それぞれの L₁-XANES が指紋法的な化合物同定に有用であることを示した。一方で、Pb は L₃ 吸収端微細構造が結合状態に敏感であること、Bi は両吸収端共に結合状態解析には適さないことも明らかにした。また、これら 4 元素の高輝度放射光励起蛍光 X 線分光で、実験室装置では検</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	上原 康
<p>出されない L 系列の微弱な蛍光 X 線を検出することができたが，異なる化合物間でのスペクトルの違いは明確でなく，実用レベルの結合状態解析に有用と判断できる知見は得ることが困難であることが結論付けられている．</p> <p>第 4 章は，高集積半導体メモリの誘電体として開発された，チタン複酸化物 (BaSrTiO_x) に関し，Ti の電子状態を明らかにすることを目的とした，放射光を利用した吸収端近傍での励起による L 線発光分光について述べられている．Ti-L 発光実験は，励起 X 線と発光 X 線のエネルギーが近接していることから，試料による吸収の影響が少なく，化合物形成による複雑な電子準位への励起と緩和に伴う現象を捉えることに成功している．</p> <p>第 5 章では，マンガン，鉄，亜鉛といった電子機器の中で欠かすことができない 3d 遷移金属元素に関し，それらの酸化物の電子線励起および単色 X 線励起による L 系列蛍光 X 線についての実験結果がまとめられている．これら 3 元素については，電子線励起で得られる L 系列の特性 X 線，特に $L\alpha$ 線と $L\beta_1$ 線の強度比 ($L\beta_1/L\alpha$) に化合物間の有意差が見られることは古くから知られていたが，本研究でもそれらが再現された．また過去の文献間に存在する強度比の違いは，それぞれの研究で用いられた加速電圧の違いに起因していることを明らかにした．一方で，高エネルギー単色 X 線の直入射励起ではこうした化合物間の違いが再現できないばかりか，正常な蛍光 X 線スペクトルが得られず，斜入射実験でなければ正常なスペクトルが再現できないという実験結果を得た．単色 X 線の直入射励起では正常なスペクトルが再現できない理由は，表面の吸収断面積が小さく，試料の深部で発生した L 系列蛍光 X 線が表面に到達する間に自己吸収されるためである，という結論を導き出した．これに対して電子線励起による X 線発光は表面数ミクロンの範囲で生ずる現象であり，自己吸収の影響が小さい正常なスペクトルを再現できる．</p> <p>最終章では，全体の総括が記されている．第 1 章から第 4 章では，励起 X 線と蛍光 X 線のエネルギーが近接した実験条件であるのに対し，第 5 章の放射光単色 X 線励起においては，硬 X 線の照射によって軟 X 線領域の L 系列蛍光 X 線を励起し測定する実験となっている．近接エネルギー励起の場合は，励起 X 線の吸収深さと蛍光 X 線の脱出深さがほぼ同じで，自己吸収の影響を受けない．これに対し後者の場合は，入射 X 線が表面近傍ではほとんど吸収されずに深い位置まで達する．そこで発生する L 系列蛍光 X 線は自己吸収のために試料表面にまで至らない．このように X 線発光分光は，光電子分光に比べると分析深さは深いが，1keV を下回るような軟 X 線を対象とするときには，表面から高々 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の領域からしか脱出できないことを理解した上で，各種の材料評価に適用すべきであると結論付けられている．</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、蛍光 X 線スペクトルが元素の化学結合状態に対してどのように変化するかを実験的に明らかにし、蛍光 X 線スペクトルと X 線吸収スペクトルによる化学結合状態解析の可能性と限界とを明らかにしたものであって、電子材料を対象に、実験検証を行った結果をまとめたものである。得られた成果は次の通りである。

1. 高集積シリコン半導体ゲート絶縁膜として開発されたハフニウム酸化物 (HfSiO_x) 薄膜が熱処理後も非晶質を保つ一方で、Hf 元素周りの酸素が正方晶の HfSiO_4 に近い立体配位を有することを示す結果を初めて得た。
2. ハフニウム、タンタル、タングステンの 3 元素に関しては、各元素の L_1 吸収端微細構造が化合物によって大きく異なり、構造が未知の材料の、指紋法的な化学結合状態解析に有効であることを明らかにした。上原の方法は広く利用されており、産業応用面でも有効な成果が得られている。一方で、鉛では L_3 吸収端の方が化合物同定に有効であること、ビスマスでは金属と酸化物間で L_3 , L_1 吸収端共に明確な違いが現れないことを見出した。
3. Hf, Ta, W, Pb, Bi の 5 元素に関し、それぞれの L_1 吸収端近傍のエネルギーの単色 X 線励起により、非弾性散乱 X 線強度や遷移確率が小さく微弱な蛍光 X 線について、化合物間で違いがあることを見出した。高輝度放射光利用という制約はあるが、各化合物の電子構造を知る手段として有力であることを示した。
4. 半導体メモリ用高誘電体材料として開発されたチタン複酸化物 (BaSrTiO_3) に関し、Ti-L 吸収端近傍の単色 X 線励起による発光分光で、Ti 原子周りの電子構造が関係した輻射遷移と無輻射遷移の双方が関与した複雑な発光スペクトルを明らかにした。
5. マンガン、鉄、亜鉛 3d 遷移金属元素の酸化物に関し、従来から化学状態解析の指標として用いられてきた $L\beta_1/L\alpha$ 比について、電子線励起の場合と単色 X 線励起の場合を実験的に比較し、各元素の K 吸収端近傍のエネルギーで励起した場合には L 系列蛍光 X 線は自己吸収のために検出されないこと、電子線励起の場合には化学状態分析が可能であるが、加速電圧と試料厚みを揃えることが重要であることを示した。

以上本論文は、X 線吸収分光並びに蛍光 X 線分光の化学結合状態解析法としての有用性と限界を実験的に示したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 30 年 1 月 10 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。